

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03/12378

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 FEB 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 52 280.4

**Anmeldetag:** 11. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verbesserter Katalysator und Verfahren zur  
Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung  
an diesem Katalysator

**IPC:** B 01 J 23/656

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stanschus

## Patentansprüche

1. Katalysator, enthaltend 0,1 bis 20 Gew.-% Rhenium und 0,05 bis 10 Gew.-% Platin, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, auf einem Träger, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem man
- 5
- a) den gegebenenfalls vorbehandelten Träger mit einer Lösung einer Rheniumverbindung behandelt,
- 10
- b) trocknet und in einer reduktiven Atmosphäre bei 80 bis 600°C tempert,
- c) mit einer Lösung einer Platinverbindung imprägniert und erneut trocknet.
- 15
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Metalloxid, eine gegebenenfalls vorbehandelte Aktivkohle oder ein graphitischer Kohleträger, ein Nitrid, Silicid, Carbid oder Borid ist.
- 20
3. Katalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist aus Titandioxid, Zirkondioxid, Hafniumdioxid, gegebenenfalls vorbehandelter Aktivkohle oder graphitischem Kohleträger.
- 25
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reduktive Atmosphäre mindestens einen Anteil gasförmigen Ammoniak, Hydrazin, C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefin, Kohlenmonoxids und/oder Wasserstoff aufweist.
- 30
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt b) der erhaltene Katalysatorrohling mit einem sauerstoffhaltigen Gas passiviert wird.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er durch Anwendung einer reduzierend wirkenden Gasatmosphäre oder einer eines flüssigen Reduktionsmittels aktiviert wird.
- 35
7. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Aldehyden, Carbonsäuren oder Estern, Anhydriden und/oder Lactonen.

Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure oder Estern oder Anhydriden davon, oder gamma-Butyrolacton, und zu 1,4-Butandiol hydriert wird.

- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure oder Estern davon, oder Caprolacton, und zu 1,6-Hexandiol hydriert wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in der Flüssigphase an fest angeordneten Katalysatoren bei einem Druck im Bereich von 20 bis 230 bar und einer Temperatur im Bereich von 80 bis 210°C durchgeführt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator befüllte Hydrierreaktor mit Wasser oder einer verdünnten wässrigen Lösung der Carbonylverbindung unter Hydrierbedingungen angefahren wird.

Verbesserter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung an diesem Katalysator

#### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung von Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen an rheniumhaltigen Trägerkatalysatoren sowie die verbesserten rheniumhaltigen Trägerkatalysatoren.

10 Die industrielle Hydrierung von Carbonygruppen enthaltenden Edukten wie Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden und Estern an rheniumhaltigen Katalysatoren zu Alkoholen ist an sich bekannt.

15

DE-A 2 519 817 beschreibt Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder deren Mischungen, die gleichzeitig Elemente der VII und VIII Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Bevorzugt weisen die Katalysatoren Rhenium und Palladium auf, die im Verlauf der Katalysatorherstellung gemäß den Ausführungsbeispielen bevorzugt, gleichzeitig auf den Träger aufgebracht werden. Es ist gemäß der Offenbarung der DE-A 2 519 817 auch möglich die Palladiumverbindung zuerst auf den Träger aufzubringen.

20

Nach einem Trocknungsschritt entstehen so geträgerte Palladium-Rhenium-Katalysatoren, deren Aktivität in Hydrierungen von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindung so gering ist, dass die gleichzeitige Anwendung von hohen Drucken und hohen Temperaturen von 215 bis 230°C erforderlich wird. Die Durchführung der Hydrierungen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen

25

ist bedingt durch hohe Energie- und Materialkosten wenig wirtschaftlich. Zudem nimmt die Korrosivität insbesondere bei Einsatz von Carbonsäure-Lösungen unter diesen Bedingungen zu.

30

Palladium-Rhenium-Katalysatoren weisen bei einigen Hydrierreaktionen, wie beispielsweise der Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Derivaten zu Alkoholen, weiterhin den Nachteil auf, dass durch das Palladium Nebenreaktionen wie die Etherbildung begünstigt werden.

35

Die Vermeidung von Ethern als Nebenprodukt technischer Hydrierprozesse hat sich DE-A 100 09 817 zum Ziel gesetzt. Die durch das gleichzeitige Aufbringen von Rhenium- und Palladiumverbindungen auf einen Aktivkohleträger und anschließende Trocknungsschritte hergestellten Katalysatoren erweisen sich als wesentlich selektiver. Die erhaltenen Katalysatoren sind jedoch so inaktiv, dass sehr hohe Edelmetallbeladungen des Trägers von mehr als 8 Gew.-% Platin und mehr als 14,5 Gew.-% Rhenium erforderlich sind, um die gewünschte Aktivität zu erhalten, was das in DE-A 100 09 817 offenbarte Verfahren insgesamt unwirtschaftlich erscheinen lässt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen sowie Katalysatoren bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufzuweisen. Weiterhin sollen die Katalysatoren geeignet sein, mit hoher Ausbeute und Selektivität Carbonylverbindungen in der Flüssigphase zu Alkoholen zu hydrieren.

Demgemäss betrifft die vorliegende Erfindung einen Katalysator enthaltend 0,1 bis 20 Gew.-% Rhenium und 0,05 bis 10 Gew.-% Platin, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aus Trägermaterial und katalytischer Aktivmasse, auf einem Träger, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem man

- a) den gegebenenfalls vorbehandelten Träger mit einer Lösung einer Rheniumverbindung behandelt,
- b) trocknet und in einer reduktiven Atmosphäre bei 80 bis 600°C tempert,
- c) mit einer Lösung einer Platinverbindung imprägniert und erneut trocknet.

Als Träger bzw. Trägermaterial werden in den erfindungsgemäßen Katalysator im allgemeinen Metalloxide wie die Oxide des Aluminiums und Titans, Zirkondioxid, Hafniumdioxid, Siliciumdioxid, gegebenenfalls vorbehandelte Aktivkohle auch oder gegebenenfalls vorbehandelte graphitische Kohleträger, Nitrid, Silicid, Carbid oder Borid, verwendet. Bei der erwähnten Vorbehandlung kann es sich um eine oxidative Vorbehandlung, wie sie beispielsweise im EP-A 848 991 beschrieben ist, handeln. Eine nicht oxidative Vorbehandlung des Trägermaterials, beispielsweise mit Phosphorsäure, ist aus DE-A 100 09 817 bekannt. Bevorzugt werden Träger aus Titandioxid, Zirkondioxid, Hafniumdioxid, gegebenenfalls vorbehandelter Aktivkohle und/oder graphitischem Kohlenstoff verwendet.

Als Rheniumkomponente wird üblicherweise  $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReCl}_3$ ,  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  oder  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  verwendet, ohne dass diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist. Bevorzugt wird  $\text{Re}_2\text{O}_7$  eingesetzt.

Es wird neben Rhenium vorzugsweise noch Platin auf den Katalysator aufgebracht. Das Platin kann als z.B. Platinpulver, Oxid, Oxidhydrat, Nitrat, Platin(II)- oder -(IV)-chlorid, Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure, Platin(II)- oder -(IV)-Bromid, Platin(II)-jodid, cis- bzw. trans-Platin(II)-diamin-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(IV)-diamin-chlorid, Platin(II)diamin-nitrit, Platin(II)-ethylendiamin-chlorid, Platin(II)-tetraminchlorid bzw. -chlorid-Hydrat, Platin(II)-tetraminnitrat,

Platin(II)-ethylendiamin-chlorid, Platin(0)-tetrakis-(triphenylphosphin), cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)oxalat, cis-Platin(II)-bis-(triphenylphosphin)-chlorid, Platin(IV)-bis-(triphenylphosphin)-oxid, Platin(II)-(-2,2'-6',2''-terpyridin)chlorid-Dihydrat, cis-Platin-bis-(acetonitril)-dichlorid, cis-Platin-bis-(benzonitril)-dichlorid, Platin(II)-acetylacetonat, Platin(II)-1c,5c-cyclooctadien-chlorid bzw. -bromid, Platin-nitrosylnitrat, bevorzugt als Platinoxid oder -nitrat, besonders bevorzugt als Platinnitrat aufgebracht werden, ohne daß diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist.

Rhenium (als Metall gerechnet) ist in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aus katalytischer Aktivmasse und Trägermaterial, vorhanden. Der erfindungsgemäße Katalysator weist Platin (als Metall gerechnet) in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aus katalytischer Aktivmasse und Trägermaterial, auf.

Das Gewichtsverhältnis von Rhenium zu Platin (als Metalle gerechnet) liegt in einem Bereich von 0,01 – 100, bevorzugt 0,05 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 10.

Es können auf dem Katalysator noch weitere Elemente vorhanden sein. Beispielhaft seien Sn, Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V genannt. Diese Elemente modifizieren den Katalysator im wesentlichen bzgl. Aktivität und Selektivität (Hydrogenolyseprodukte) sind aber nicht essentiell. Ihr Gewichtsverhältnis zu Re kann 0 bis 100, bevorzugt 0,5 bis 30, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 betragen.

Die Aufbringung der Aktivkomponenten Rhenium (Re) und gegebenenfalls Platin (Pt) kann durch Imprägnierung in jeweils einem oder mehreren Schritten innerhalb der Verfahrensstufen a) oder c) mit einer wässrigen, alkoholischen oder mit anderen organischen Lösungsmitteln hergestellten Lösung der jeweiligen gelösten Verbindungen (beispielsweise Salze, Oxide, Hydroxide), Imprägnierung mit einer Lösung von gelöstem oxidischen oder metallischen Kolloid der Aktivkomponente, Gleichgewichtsadsorption in einem oder mehreren Schritten der in wässriger oder alkoholischer Lösung gelösten Salze oder Gleichgewichtsadsorption von gelöstem metallischem oder oxidischem Kolloid an der vorbehandelten Aktivkohle vorgenommen werden.

Das Imprägnieren selbst kann dabei sowohl durch Tränken mit den Lösungen als auch durch Aufsprühen erfolgen. Weiterhin kann der Träger mit Lösungen thermisch leicht zersetzbarer Salze, z.B. mit Nitraten oder thermisch leicht zersetzbaren Komplexverbindungen, z.B. Carboxyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Elemente, zu imprägnieren und den so getränkten Träger zwecks thermischer Zersetzung der adsorbierten Metallverbindungen auf

Temperaturen von 300 bis 600°C zu erhitzen. Diese thermische Zersetzung kann unter einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Geeignete Schutzgase sind z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff oder die Edelgase.

- 5 Die Trocknungsschritte in den Stufen a) bis c) werden im allgemeinen bei Raumtemperatur bis 120°C durchgeführt. Getempert wird vorzugsweise bei 150 bis 450°C, besonders bevorzugt bei 250 bis 375°C. Unter reduktiver Atmosphäre wird in dieser Anmeldung eine Atmosphäre verstanden, die zumindest einen Anteil an einem reduzierend wirkenden Gas wie Ammoniak, Hydrazin, C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefin, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff aufweist, wobei Wasserstoff  
10 bevorzugt ist. Besonders bevorzugt werden als reduzierende Atmosphäre Wasserstoff/Stickstoff-Gemische eingesetzt, deren Wasserstoffanteil 10 bis 50 Gew.-% beträgt.

- Es hat sich als wirtschaftlich erwiesen und ist daher bevorzugt nach Schritt b) des Verfahrens den erhaltenen Katalysatorrohling mit einem sauerstoffhaltigen Gas zu passivieren. Die Temperatur ist für den Passivierungsvorgang nicht kritisch, sollte jedoch 120°C nicht übersteigen. Im  
15 allgemeinen wird bei Raumtemperatur passiviert.

- Die Katalysatoren werden üblicherweise vor ihrem Einsatz aktiviert. Diese Aktivierung kann durch Anwendung einer reduzierend wirkenden Gasatmosphäre auf den Katalysator geschehen.  
20 Bevorzugt wird eine Aktivierung mit Hilfe von Wasserstoff angewendet. Die Aktivierungstemperatur liegt dabei üblicherweise bei 100 – 500°C, bevorzugt 150 – 450°C, besonders bevorzugt 200 – 400°C. Alternative Reduktionsmethoden sind die Reduktion der metallischen Komponenten durch in Kontaktbringen mit einem flüssigen Reduktionsmittel wie Hydrazin, Formaldehyd oder Natriumformiat. Dabei werden die flüssigen Reduktionsmittel üblicherweise bei Temperaturen  
25 zwischen 10 und 100°C in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt ist das Inkontaktbringen bei Temperaturen zwischen 20 <sup>und</sup> bis 80°C.

- Als Ausgangsstoffe für die Hydrierung sind im allgemeinen Carbonylverbindungen geeignet, die zusätzlich C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten können. Beispiel für Aldehyde sind  
30 Propionaldehyd, Butyraldehyd, Crotonaldehyd, Ethylhexanal, Nonanal und Glucose. Beispiele für Carbonsäuren sind Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, Octandisäure, Dodecandisäure, 2-Cyclododecylpropionsäure und gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren. Als Ester sind Ester der vorgenannten Säuren, z.B. als Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester zu nennen, ferner sind Lactone, z.B. gamma-Butyrolacton,  
35 delta-Valerolacton oder Caprolacton einsetzbar. Außerdem können Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 2-Cyclododecylpropionsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie die Ester dieser Säuren und gamma-Butyrolacton. Es

können selbstverständlich auch Gemische von Aldehyden, Carbonsäuren, Estern, Anhydriden und/oder Lactonen, bevorzugt Gemische von Carbonsäuren, besonders bevorzugt Gemische aus Maleinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, eingesetzt werden.

- 5 Die zu hydrierenden Verbindungen können in Substanz oder in Lösung hydriert werden. Als Lösungsmittel bieten sich bevorzugt Zwischen- und Hydrierprodukte selbst, wie zum Beispiel gamma-Butyrolacton, an, oder es werden Stoffe eingesetzt wie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ferner sind Ether wie THF oder Ethylenglycolether geeignet. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, insbesondere bei der Hydrierung von Carbonsäuren.

10

Die Hydrierung kann in der Gas- oder Flüssigphase, ein- oder mehrstufig ausgeübt werden. In der Flüssigphase ist sowohl die Suspensions- als auch die Festbettfahrweise möglich. Die Durchführung in der Flüssigphase ist bevorzugt. Bei exothermen Reaktionen kann die Wärme durch außenliegende Kühlmittel abgeführt werden (z.B. Röhrenreaktor). Ferner ist Siedekühlung im Reaktor möglich, vor allem wenn ohne Produktrückführung hydriert werden. Bei Produktrückführung bietet sich ein Kühler im Rückführstrom an.

15

- Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass besonders vorteilhafte Ergebnisse bei der Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden, wenn der mit dem Katalysator befüllte Hydrierreaktor mit Wasser oder einer verdünnten wässrigen Lösung der Carbonylverbindung, die auch andere unter Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel enthalten kann, unter Hydrierbedingungen angefahren wird. Unter Anfahren wird dabei die Inbetriebnahme des Katalysators verstanden. Dabei kann es sich bei der Inbetriebnahme um die erstmalige eines Reaktors, aber auch um ein Wiederinbetriebnehmen, beispielsweise nach Anlagenstillstand zum Zweck der Wartung mit frischem oder regenerierten Katalysator, handeln. Das Anfahren wird dabei unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierung bezüglich Druck und Temperatur durchgeführt und erfordert im allgemeinen 30 min. bis 20 h, bevorzugt 1 bis 5 h. Die verdünnte wässrige Lösung der Carbonylverbindung enthält maximal 5 Gew.-% derselben.

20

25

30

- Die Hydrierung wird üblicherweise bei 80 bis 210°C, bevorzugt bei 80 bis 170°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 150°C, durchgeführt. Dabei wird üblicherweise bei einem Reaktionsdruck zwischen 20 und 230 bar, bevorzugt 50 und 220 bar, besonders bevorzugt 70 bis 160 bar, hydriert. Die Katalysatorbelastung ist abhängig von der Edelmetallkonzentration des Katalysators, liegt aber im allgemeinen höher als 0,05 g/m<sup>3</sup>h.

35



Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkohole werden z.B. als Lösemittel und Zwischenprodukte eingesetzt. Diole wie Butandiol finden als Diolkomponente in Polyestern Verwendung.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

- 10 Die angegebenen Gehalte der einzelnen Komponenten in den Hydrierströmen sind gaschromatographisch ermittelt worden. Sie sind, wenn nicht anderes angegeben, lösungsmittelfrei gerechnet.

#### Verwendete Abkürzungen

- 15 MS = Maleinsäure, MSA = Maleinsäureanhydrid, BS = Bernsteinsäure, BSA = Bernsteinsäureanhydrid, GBL = gamma-Butyrolacton, BDO = 1,4-Butandiol, THF = Tetrahydrofuran, Bu-OH = Butanol, C-Bilanz: Geringere Werte als 100% ergeben sich vor allem durch gasförmige Nebenprodukte, die nicht durch die Analytik erfasst werden, hauptsächlich n-Butan. Bei höheren Anteilen MS/MSA oder BS/BSA wird die Analytik dieser Komponenten verfälscht, so dass hier ein zu hoher BS/BSA-Wert angezeigt wird, was zu einer C-Bilanz von deutlich über 100% führt.
- 20 Die Analytik der übrigen Komponenten bleibt hiervon unberührt. In den Beispielen wurden überhöhte BS/BSA-Werte nicht korrigiert, sondern wie gemessen angegeben.

#### Beispiel 1: Katalysator A

- 25  $\text{ZrO}_2$  Stränge (XZ 16509 der Firma Norton, Chem Process Prod. Corp., Akron (OH), USA, BET-Oberfläche  $82 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porenvolumen  $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) wurden zu 1.2 - 2 mm großem Splitt gebrochen. 200 g dieses Trägermaterials wurde mit 40 ml einer wässrigen Lösung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (10 Gew.-%  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) unter Zusatz von weiteren 140 ml Wasser 3 h behandelt. Sodann wurde das Material bei  $111^\circ\text{C}$  und einem Druck von 30 – 50 mbar 2 h getrocknet. Danach wurde 30 min unter 200 NI/h
- 30  $\text{N}_2$  auf  $150^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 60 min gehalten. Anschließend wurde für 60 min ein Gemisch aus 100 NI/h  $\text{H}_2$  und 100 NI/h  $\text{N}_2$  zugeführt, binnen 30 min auf  $300^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Bedingungen für weitere 3 h gehalten. Sodann wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre aus auf  $50^\circ\text{C}$  und anschließend in reinem  $\text{N}_2$  (200 NI/h) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Material wurde mit einem Gemisch von 10 NI/h  $\text{O}_2$  in 180 NI/h  $\text{N}_2$  während 14 h passiviert und schließlich mit 39,24 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16,25 Gew.-% Pt) mit Wasser auf
- 35 160 ml getränkt. Nach 3 h Einwirkzeit wurde bei  $100^\circ\text{C}$  und einem Druck von 30 bis 50 mbar 2 h getrocknet. Der fertige Katalysator wurde reduziert. Der Katalysator A enthielt 2,9 Gew.-% Rhenium und 2,9 Gew.-% Platin.

## Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiel 1

- 25 ml des Katalysators A wurden in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed (Eduktgemisch) bestand aus einer Maleinsäurelösung (10 Gew.-% Maleinsäure) und 50 NI/h Wasserstoff. Die Hydrierung wurde bei 160°C und 80 bar durchgeführt. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 1 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 1:

Bsp.	Belastung [g <sub>(MS)</sub> /ml <sub>(Kat)</sub> *h]	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
V1	0,05	100	58,6	0,0	0,7	17,9	0,0	79,4
2	0,1	100	88,8	0,1	0,1	8,7	0,0	99,5
3	0,2	100	72,5	14,4	0,9	6,3	0,0	97,5

## Beispiel 4: Katalysator B

- ZrO<sub>2</sub> Stränge (XZ 16509, der Firma Norton Process Prod. Corp. Akron (OH), USA, 82 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g) wurden zu 0,1 - 1 mm großem Splitt gebrochen. 200 g des Trägermaterials wurden mit 8 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 360 ml Wasser 2 h bei 100°C behandelt und bei einem Druck von 50 mbar getrocknet. Sodann wurde das Material 60 min unter 50 NI/h N<sub>2</sub> auf 300°C aufgeheizt. Ab einer Innentemperatur von 280°C wurden zusätzlich 10 NI/h H<sub>2</sub> zudosiert. Nach 90 min wurde der H<sub>2</sub>-Strom auf 25 NI/h erhöht. Die Temperatur wurde noch 2 h gehalten, danach wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Spülen mit 100 NI/h Stickstoff für 1 h wurde das Material abschließend mit einem Gemisch von 5 NI/h Sauerstoff in 100 NI/h N<sub>2</sub> 2 h passiviert. Dann wurden 36,9 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16,25 Gew.-% Pt) mit Wasser auf 320 ml aufgefüllt und der Vorkatalysator mit dieser Lösung getränkt. Bei 100°C und einem Druck von 50 mbar wurde das Lösungsmittel, abgetrennt und der fertige Katalysator reduziert. Der Katalysator enthielt 2,0 Gew.-% Re und 2,3 Gew.-% Pt.

## Beispiele 5 und 6

- 25 ml des Katalysators B wurden in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer Maleinsäurelösung (10 Gew.-% Maleinsäure) und wurde mit 25 g/h dosiert. Es wurde bei 160°C und 80 bar hydriert. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie

analysiert. Die Werte in Tabelle 2 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 2:

5

Bsp.	p [bar]	T [°C]	H <sub>2</sub> [NI/h]	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
5	80	160	50	100	91,4	0,7	0,1	4,4	0	98,3
6	90	150	25	100	91,1	1,8	0,3	6,6	0	101,9

## Vergleichsbeispiel 2: Katalysator V2

658 g ZrO<sub>2</sub> Stränge (XZ 16509 der Firma Norton Process Prod. Corp., Akron (OH), USA, 82 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g) wurden mit einem Gemisch aus 27,3 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 131,3 g Pt-Nitratlösung (16 Gew.-% Pt) in 90 ml Wasser belegt. Das Material wird bis zur Antrocknung gut durchmischt und anschließend 16 h bei 120°C getrocknet. Danach wurde das Material in einer Reduktionskolonne bei 270°C in einem Gemisch aus 10 NI/h Wasserstoff und 50 NI/h Stickstoff 8 h lang reduziert, in dem Reaktionsgemisch abgekühlt und unter fließendem Stickstoff in Wasser ausgebaut. Der Katalysator enthielt 2,7 Gew.-% Re und 2,4 Gew.-% Platin.

## Vergleichsbeispiel 3

25 ml des Katalysators V2 wurden zu 0,1 - 1 mm großem Splitt gebrochen und in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer Maleinsäurelösung (10 % Maleinsäure) und wurde mit 25 g/h dosiert. 50 NI/h Wasserstoff wurden zugegeben. Die Reaktionsbedingungen sind 160°C und 80 bar. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 4 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 4:

Bsp.	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
V3	100	19,7	0,0	20,3	0,1	0	41,3

## Vergleichsbeispiel 4: Katalysator V4

30 ZrO<sub>2</sub> Stränge (XZ 16509 der Firma Norton Process Prod. Corp., Akron (OH), USA, 82 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g) wurden zu 1,2 - 2 mm großem Splitt gebrochen. 200 g des Trägers

wurden mit 39,24 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16,25 Gew.-% Pt), die zuvor mit Wasser auf 160 ml aufgefüllt worden war, belegt. Nach 3 h Einwirkzeit wurde das Material bei 100°C und einem Druck von: 30-50 mbar 2 h getrocknet. Danach wurde 30 min unter 200 NI/h N<sub>2</sub> auf 150°C aufgeheizt, 60 min gehalten und anschließend für 60 min bei dieser Temperatur ein Gemisch aus 100 NI/h H<sub>2</sub> und 100 NI/h N<sub>2</sub> zugeführt, binnen 30 min auf 300°C aufgeheizt und die Bedingungen für weitere 3 h gehalten. Sodann wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre auf 50°C und anschließend in reinem N<sub>2</sub> (200 NI/h) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Material wurde mit einem Gemisch von 10 NI/h O<sub>2</sub> in 180 NI/h N<sub>2</sub> während 14 h passiviert. Im nächsten Schritt wurde dieser Vorkatalysator mit 40 ml einer wässrigen Lösung von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (10 Gew.-% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) unter Zusatz von weiteren 140 ml Wasser belegt. Die Einwirkzeit betrug 3 h. Im Anschluss wurde das Material bei 100°C und einem Druck von 30 – 50 mbar während 2 h getrocknet. Der fertige Katalysator wurde ebenso wie der Vorkatalysator reduziert. Der Katalysator enthielt 2,9 Gew.-% Re und 2,5 Gew.-% Pt.

#### 15 Vergleichsbeispiel 5

25 ml des Katalysators V4 wurden in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer Maleinsäurelösung (10 % Maleinsäure) und wurde mit 25 g/h dosiert. 50 NI/h Wasserstoff wurden zugegeben. Es wurde bei 160°C und 80 bar hydriert. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 5 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 5:

Bsp.	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
V5	100	15,3	46,6	20,3	0,2	22,2	107,7

#### 25 Beispiel 7: Katalysator D

658 g ZrO<sub>2</sub> Stränge (XZ 16509 der Firma Norton Process Prod. Corp., Akron (OH), USA, 82 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g) wurden unter Rühren mit 27,3 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 180 ml Wasser belegt. Das Material wurde bei 120°C getrocknet und danach in 30 min unter 200 NI/h N<sub>2</sub> auf 150°C aufgeheizt und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde für 60 min ein Gemisch aus 100 NI/h H<sub>2</sub> und 100 NI/h N<sub>2</sub> zugeführt, binnen 30 min auf 300°C aufgeheizt und diese Bedingungen für weitere 3 h gehalten. Sodann wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre auf 50°C und anschließend in reinem N<sub>2</sub> (200 NI/h) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend wurde das Material mit einem Gemisch von 10 NI/h Sauerstoff in 180 NI/h N<sub>2</sub> während 14 h passiviert. Im nächsten Schritt wurden 131,3 g einer Platin-

Nitrat-Lösung (16 Gew.-% Pt) mit 70 ml Wasser verdünnt und der Vorkatalysator unter Rühren mit dieser Lösung getränkt. Nach Trocknung bei 120°C für 16 h wurde der fertige Katalysator ebenso wie der Vorkatalysator reduziert. Der Katalysator enthielt 2.8 Gew.-% Re und 2.9 Gew.-% Pt.

5

## Beispiel 8

25 ml des Katalysators D wurden zu 0,1 - 1 mm großem Splitt zerkleinert und in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer Maleinsäurelösung (10 Gew.-% Maleinsäure) und wurde mit 25 g/h dosiert. 50 NI/h Wasserstoff wurden zugegeben. Es wurde bei 140°C und 80 bar hydriert. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 6 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

15 Tabelle 6:

Bsp.	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	B $\beta$ /BSA [%]	C-Bilanz [%]
8	100	87,9	0,0	0,0	3,1	0,0	91,5

## Beispiel 9: Katalysator E

20 8,2 kg TiO<sub>2</sub>-Pulver (Degussa P25 der Firma Degussa AG, Düsseldorf, 39 m<sup>2</sup>/g) wurden mit verdünnter Ameisensäure (47,1 g 85%ige HCOOH in 1350 g Wasser) versetzt und unter Zugabe von 2,86 kg Wasser 2 h. im Koller verknetet. Die fertige Masse wurde in einem Extruder mit 25 - 60 bar durch eine Matrize gepresst, so dass 4.5 mm starke Stränge entstanden. Die Stränge wurden bei 120°C 16 h getrocknet und dann zunächst 140 min bei 470°C und abschließend 3 h bei 500°C kalziniert. 8 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 360 ml Wasser wurde im Rotationsverdampfer über 200 g des in 0.1 - 1 mm großen Splitt gebrochenen TiO<sub>2</sub>-Trägers gegeben und nach 15 min Einwirkzeit der Katalysatorvorläufer bei 100°C und 10 mbar 2 h lang getrocknet. Das Material wurde am Drehrohrföfen unter 50 NI/h N<sub>2</sub> auf 300°C aufgeheizt und 1 h getempert. Anschließend wurden für 1,5 h zusätzlich 10 NI/h Wasserstoff und für weitere zwei Stunden 25 NI/h Wasserstoff dem Stickstoff hinzugefügt. Der Katalysatorvorläufer wurde unter N<sub>2</sub> abgekühlt und mit einem Gemisch aus 5 NI/h Luft in 100 NI/h N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur über Nacht für die weitere Verarbeitung passiviert. Nachfolgend wurde ein Ansatz von 37,5 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16 Gew.-% Pt) mit 320 ml Wasser verdünnt und über den Katalysatorvorläufer gegeben. Nach 15 min Einwirkzeit wurde bei 100°C und 10 mbar 2 h lang getrocknet. Das Material wurde am Drehrohrföfen unter 50 NI/h N<sub>2</sub> auf 300°C aufgeheizt und 1 h getempert. Anschließend wurden für 1,5 h zusätzlich 10

NI/h Wasserstoff und für weitere zwei Stunden 25 NI/h Wasserstoff dem Stickstoff hinzugefügt. Der Katalysator wurde unter  $N_2$  abgekühlt und unter fließendem Stickstoff in Wasser ausgebaut. Der fertige Katalysator enthielt 2,4 Gew.-% Platin und 2,9 Gew.-% Rhenium.

## 5 Beispiel 10

12 ml des Katalysators E wurden mit 80 ml wässriger Maleinsäurelösung (5 Gew.-% Maleinsäure) in einen Autoklaven eingebaut. Es wurden bei Raumtemperatur 75 bar Wasserstoff aufgespreßt. Die Temperatur wurde auf 160°C angehoben. Nach 1 h wurde die Reaktion abgebrochen. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 7 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 7:

Bsp.	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
10	100	60,1	0,1	1,1	19,8	0,0	85,1

## 15 Beispiel 11: Katalysator F

Zur Vorbehandlung werden 2000 ml des Aktivkohleträgers (Eco Sorb BG09, Splitt der Firma F.A.W. Jacobi AB, Stockholm, Schweden) 40 h mit 3800 g einer 41%igen Phosphorsäure unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Die Aktivkohle wird abschließend bei 120°C für 14 h getrocknet. 150 g des Trägers wurden mit 150 ml einer wässrigen Lösung von 15,2 g  $Re_2O_7$ , unter Rühren belegt und bei 120°C in 16 h getrocknet. Danach wurde das Material 30 min unter 200 NI/h  $N_2$  auf 150°C aufgeheizt und 60 min gehalten, anschließend wurde für 60 min ein Gemisch aus 100 NI/h  $H_2$  und 100 NI/h  $N_2$  zugeführt, binnen 30 min auf 300°C aufgeheizt und die Bedingungen für weitere 3 h gehalten. Sodann wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre auf 50°C und anschließend in reinem  $N_2$  (200 NI/h) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend wurde das Material mit einem Gemisch von 10 NI/h Sauerstoff in 180 NI/h  $N_2$ , während 14 h für die weitere Verarbeitung passiviert. Im nächsten Schritt wurden 31,3 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16 Gew.-% Pt) mit 120 ml Wasser verdünnt und der Vorkatalysator mit dieser Lösung unter Rühren getränkt. Danach wurde das Material bei 120°C 16 h getrocknet. Der fertige Katalysator wurde ebenso wie der Vorkatalysator reduziert. Der Katalysator enthielt 6,8 Gew.-% Rhenium und 2,8 Gew.-% Platin.

## Vergleichsbeispiel 6: Katalysator V6

150 g des Trägers aus Beispiel 13 wurden mit 31,3 g einer Platin-Nitrat-Lösung (16 Gew.-% Pt), verdünnt mit 120 ml Wasser unter Rühren getränkt. Danach wurde das Material bei 120°C 16 h getrocknet und in 30 min unter 200 NI/h N<sub>2</sub> auf 150°C aufgeheizt und 60 min gehalten. Anschließend wurde für 60 min ein Gemisch aus 100 NI/h H<sub>2</sub> und 100 NI/h N<sub>2</sub> zugeführt, binnen 30 min auf 300°C aufgeheizt und die Bedingungen für weitere 3 h gehalten. Sodann wurde der Vorkatalysator in dieser reduzierenden Atmosphäre auf 50°C und anschließend in reinem N<sub>2</sub> (200 NI/h) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend wurde das Material mit einem Gemisch von 10 NI/h Sauerstoff in 180 NI/h N<sub>2</sub> während 14 h passiviert. Im nächsten Schritt wurde das mit Platin vorbelegte Material mit 150 ml einer wässrigen Lösung von 15,2 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unter Rühren getränkt und bei 120°C in 16 h getrocknet. Der fertige Katalysator wurde ebenso wie der Vorkatalysator reduziert. Der Katalysator enthielt 6,5 Gew.-% Rhenium und 2,7 Gew.-% Platin.

## Beispiele 12 und 13, Vergleichsbeispiel 7

Jeweils 25 ml Katalysator wurden in einen kontinuierlichen Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer wässrigen Maleinsäurelösung (10 Gew.-% Maleinsäure). 50 NI/h Wasserstoff wurden zugegeben. Der Flüssigaustrag wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Werte in Tabelle 8 sind jeweils als Ausbeuten in [%] pro mol Maleinsäure angegeben.

Tabelle 8:

Bsp.	Kat	p [bar]	T [°C]	Feed [g/h]	Umsatz MS [%]	BDO [%]	GBL [%]	THF [%]	BuOH [%]	BS/BSA [%]	C-Bilanz [%]
12	F	80	160	25	94,9	93,1	1,1	0,5	4,0	0,0	105,2
13	F	80	180	37,5	86,4	73,3	6,0	1,0	3,4	0,0	98,2
V7	V6	80	160	25	89,9	34,5	55,1	0,1	0,6	17,8	118,3

## Beispiel 14

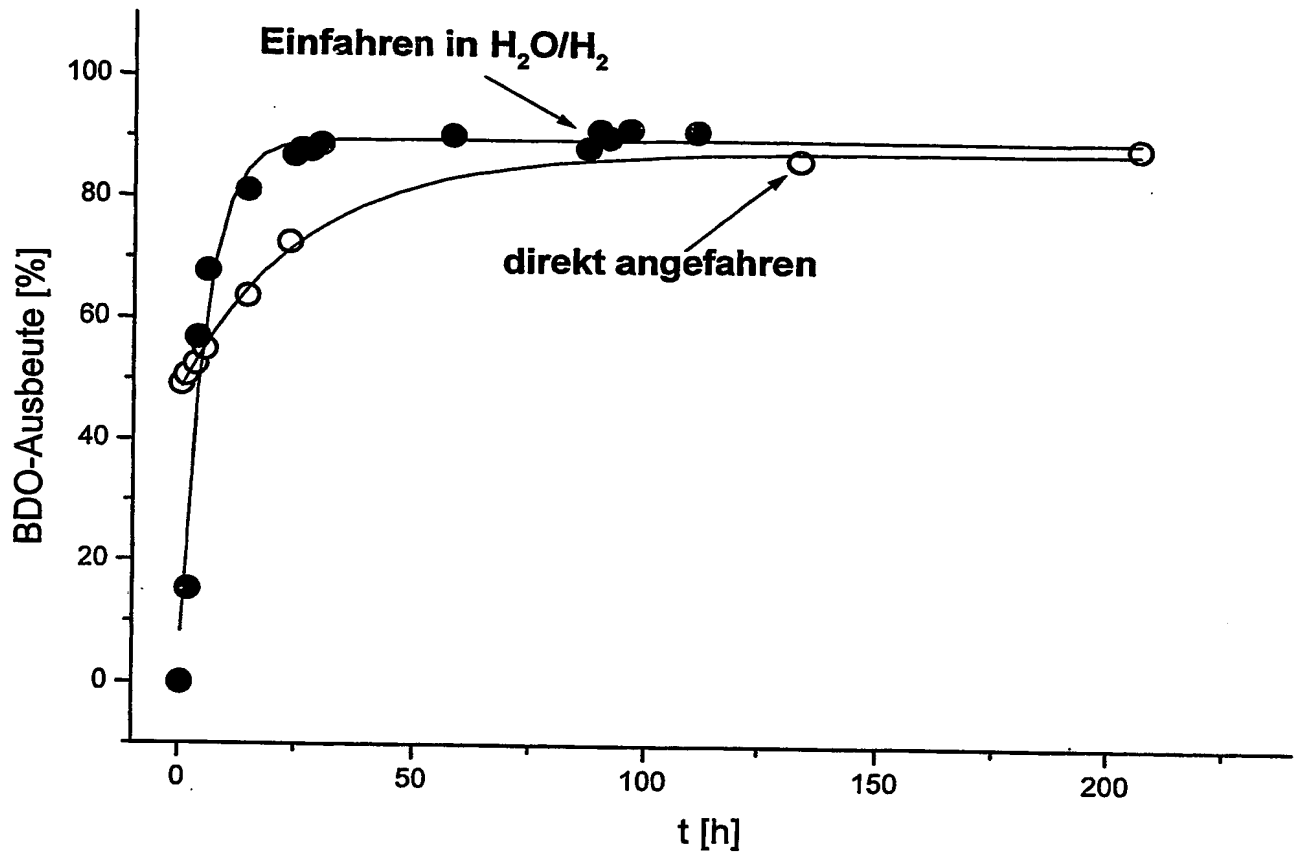
25 ml des Katalysators A wurden in einen kontinuierlich zu betreibenden Rohrreaktor eingebaut. Der Feed bestand aus einer 10 gew.-%igen wässrigen Maleinsäurelösung und wurde mit 25 g/h zudosiert. Der Katalysator wurde mit dieser Lösung angefahren. Bei 160°C und 80 bar wurde mit 50 NI/h Wasserstoff hydriert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde mittels Gaschromatographie nach verschiedenen Reaktionszeiten auf seinen 1,4-Butandiol-Gehalt  $\eta$  analysiert und in Auftragung 1 gegen die Zeit aufgetragen.

**Beispiel 15**

Die Hydrierung wurde analog Beispiel 16 durchgeführt, jedoch wurde Katalysator 12 h mit reinem Wasser angefahren. Sodann wurden Maleinsäurelösung und Wasserstoff zudosiert. Die  
5 ermittelten 1,4-Butandiolgehalte wurden als zweiter Graph in Auftragsung 1 eingefügt.



## Auftrag 1: Abhängigkeit der BDO-Konzentration vom Anfahren



● Beispiel 14

○ Beispiel 15

Verbesserter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung an dem selben

**Zusammenfassung**

**5**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator enthaltend 0,1 bis 20 Gew.-% Rhenium und 0,05 bis 10 Gew.-% Platin, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, auf einem Träger, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem man

- 10**    a)    den gegebenenfalls vorbehandelten Träger mit einer Lösung einer Rheniumverbindung behandelt,
- b)    trocknet und in einer reduktiven Atmosphäre bei 80 bis 600°C tempert,
- 15**    c)    mit einer Lösung einer Platinverbindung imprägniert und erneut trocknet,

sowie ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen an diesem Katalysator.